Pseudohalogenometallverbindungen, LXV [1]

Synthese von Tetrazolen und Triazolen über die 1,3-dipolare Cycloaddition an die Azid-Liganden von polymeren Cobalt(III)- und Palladium(II)-Komplexen. Darstellung und Struktur von 5-Trichlormethyltetrazol

Pseudohalogeno Metal Compounds, LXV [1]

Synthesis of Tetrazoles and Triazoles via 1,3-Dipolar

Cycloaddition to the Azido Ligands of Polymeric Cobalt(III) and Palladium(II) Complexes.

Synthesis and Structure of 5-Trichloromethyltetrazole

Josef Geisenberger, Jürgen Erbe, Jürgen Heidrich, Ulrich Nagel^a und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Professor Dr. Drs. h. c. Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 55–64 (1987); eingegangen am 24. Juli 1986

Tetrazoles, Triazoles, Polymeric Schiff Base Cobalt(III) Complexes,

Phosphine Palladium Complexes with Azide, Tetrazolate and Triazolate Ligands

The cycloaddition of nitriles and of dimethylacetylenedicarboxylate to the azide ligand of polymeric Schiff Base cobalt(III) and phosphine palladium(II) complexes gives the corresponding tetrazolate and triazolate complexes from which the heterocycles could be cleaved by hydrogen chloride. Usually the yields are low; if the heterocycle is soluble in ether or sublimable, yields up to 30% have been obtained. Using this method the hitherto unknown 5-trichlormethyltetrazole could be prepared which was characterized by an X-ray structural analysis. Similarly, the cycloaddition of azido(tetraphenylporphinato)cobalt(III) with nitriles, cyclohexylisocyanide and $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ affords the corresponding complexes with heterocyclic ligands. The preparation of tetraphenylporphyrinato(tricyanmethanido)cobalt(III), $(\text{TPP})\text{CoN}=\text{CC}(\text{CN})_2$, is reported.

Einleitung

An den koordinierten Azid-Liganden verschiedener Übergangsmetall-Komplexe lassen sich Mehrfachbindungssysteme unter Bildung von Heterocyclen-Komplexen addieren [2–4]. Diese 1,3-dipolaren Cycloadditionen nach Huisgen [5] verlaufen mit Azido-Metall-Komplexen häufig unter überraschend milden Bedingungen. Aus Tetrazolato- und Triazolato-Komplexen ließen sich mit Säuren oder Säurechloriden in einigen Fällen die neutralen Heterocyclen freisetzen [2–4, 6, 7]. Zur Darstellung von Heterocyclen nach dieser Methode bieten sich polymere, schwerlösliche Azido-Komplexe an, die eine Trennung Komplex/Heterocyclen erleichtern sollten. Über einige polymere Schiffbase-Cobalt-Komplexe sowie polymere Phosphan-haltige Azido-Palladium-Komplexe haben wir kurz berichtet [8].

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen mit polymeren Schiffbase-Cobalt(III)-Komplexen

Cobalt-Komplexe mit polymeren Schiffbase-Liganden aus 5,5'-Methylen-bis(salicylaldehyd) und Diaminen sind schon länger bekannt [9]. Als Ausgangsverbindungen setzten wir die Azido-Komplexe **1a**, **b** ein, die nach Sawodny und Riederer [10] erhalten wurden. Monomere Komplexe $\text{Co}^{\text{III}}(\text{chelate})\text{N}_3$ [11, 12] addieren bereitwillig Acetylene und Nitrile [4]. Ebenso setzen sich **1a**, **b** mit verschiedenen Nitrilen zu den polymeren Tetrazolato-Komplexen **2** um. Wie mit organischen Aziden [5] vollzieht sich die Cycloaddition der Nitrile an die koordinierte Azidgruppe um so rascher, je elektronenärmer das Nitril ist. So reagiert Trichloracetonitril bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 14 d quantitativ zu **2a**. Es ergab sich, wie durch die Abnahme der Intensität der $\text{IR}-\text{N}_3$ -Bande festgestellt wurde, folgende Abstufung der Reaktivität der Nitrile $\text{CCl}_3\text{CN} > \text{NCCH}_2\text{CN} > \text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN} > p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO})_2(\text{CN}) > o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2 \approx m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2 \approx p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2 > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN})$. Der Azido-Komplex **1a** reagiert wesentlich rascher als der durch die Ami-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

^a Röntgenstrukturanalyse.

nogruppe koordinativ gesättigte Komplex **1b**. Bei monomeren Co(chelat)(5-R-tetrazolat)-Komplexen wurde festgestellt, daß die N(2)-Koordination des Tetrazolats aus sterischen Gründen begünstigt ist [6, 7]. Ebenso liefert die Cycloaddition des Azid-Ions an das koordinierte Nitril in $[(H_3N)_5CoNCR]^{3+}$ das N(2)-Isomere als thermodynamisch stabiles Produkt [13]. Daher nehmen wir an, daß auch in **2–7** der Tetrazolat-Ligand über N(2) an das Metall koordiniert ist.

Schema 1

Die freien 5-R-Tetrazole lassen sich aus **2–7** mit Chlorwasserstoff in Diethylether oder Methanol abspalten. Durch teilweise Zersetzung der polymeren Komplexe **2–7** ist die Ausbeute in den meisten Fällen sehr gering. Wenn jedoch das Tetrazol leicht löslich oder sublimierbar ist, kann die Ausbeute ge-

steigert werden. So konnte auf diese Weise erstmals 5-Trichlormethyltetrazol **8a** (Ausbeute ca. 30%) gefahrlos dargestellt werden [14]. Die beim Versuch der Darstellung von **8a** aus CCl₃CN und Alkaliazid beobachtete Explosion [15] war möglicherweise durch Substitution der Chlor-Substituenten der CCl₃-Gruppe durch Azid verursacht, wobei sehr instabile Verbindungen entstehen sollten. Eine solche Reaktion ist nach dem hier beschriebenen Verfahren nicht möglich, da kein überschüssiges Azid vorhanden ist; nur das koordinierte Azid kann mit Nitrilen zum Tetrazol abreagieren. **8a** explodiert beim langsamen Erhitzen bis zum Schmelzpunkt (N₂-Entwicklung) nicht. Die bei der Umsetzung von **2a, b** mit HCl entstehenden Chloro-Cobalt-Komplexe lassen sich mit NaN₃ wieder zu **1a, b** regenerieren, die dann für eine erneute Cycloaddition zur Verfügung stehen. Im Prinzip entstehen dann die Tetrazole aus RCN, HCl und NaN₃:

Bei der Umsetzung von **2a** mit Benzoyl- und Acetylchlorid konnten die N-acylierten 5-Trichlormethyltetrazole IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Isolierung der Heterocyclen steht die Zersetzung der Chelat-Cobalt-Komplexe durch Alkyl- und Acylhalogenide entgegen. N-Acetyl-5-trichlormethyltetrazol **9**, das wie andere N-Acyl-5-R-Tetrazole [16] auch direkt aus **8a** und Acetylchlorid erhalten wurde, entsteht dabei als Gemisch der N(1)- und N(2)-Isomeren. Dagegen führt die Alkylierung von monomeren Co(chelat)-(tetrazolat)-Komplexen regiospezifisch zu N(1)-substituierten Tetrazolen [6, 7].

Analog wurden **1a, b** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu den Triazolato-Komplexen **10a, b** umgesetzt, aus denen mit HCl/Ether das freie Triazol **11** gewonnen wurde. Der Triazol-Ligand in **10** ist vermutlich wie in monomeren Komplexen [4, 12] über N(2) an das Metallatom gebunden.

Reaktionen mit Azido(tetraphenylporphinato)-cobalt(III)

Im Zuge dieser Arbeiten wurde auch Azido(tetraphenylporphinato)cobalt(III) (**13**) mit CH₃CN und CCl₃CN sowie Acetylendicarbonsäuredimethyl-

Cl(1)–C(2)	177,5(4)	Cl(2)–C(2)	176,6(4)
Cl(3)–C(2)	176,8(4)	C(1)–C(2)	148,6(5)
C(1)–N(1)	131,8(5)	C(1)–N(4)	131,3(5)
N(1)–N(2)	134,9(4)	N(2)–N(3)	127,2(5)
N(3)–N(4)	137,2(4)	N(1)–H(1)	90(4)
C(2)–C(1)–N(1)	126,2(3)	C(2)–C(1)–N(4)	125,3(3)
N(1)–C(1)–N(4)	108,5(3)	Cl(1)–C(2)–Cl(2)	109,7(2)
Cl(1)–C(2)–Cl(3)	108,7(2)	Cl(2)–C(2)–Cl(3)	109,6(2)
Cl(1)–C(2)–C(1)	109,4(2)	Cl(2)–C(2)–C(1)	110,4(3)
Cl(3)–C(2)–C(1)	109,0(3)	C(1)–N(1)–N(2)	108,8(3)
N(1)–N(2)–N(3)	106,7(3)	N(2)–N(3)–N(4)	110,3(3)
C(1)–N(4)–N(3)	105,7(3)		

Tab. I. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) in **8a**. Abb. 1. Molekülstruktur von **8a**, die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, das Wasserstoffatom ist schematisch gezeichnet.Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) in **8a**.

Atom	x	y	z	U
Cl(1)	2371(1)	4586(1)	6009(1)	59(1)*
Cl(2)	2309(1)	4518(1)	3033(1)	62(1)*
Cl(3)	688(1)	2152(1)	4330(1)	62(1)*
C(1)	4224(4)	2611(3)	4848(4)	31(1)*
C(2)	2488(4)	3432(4)	4559(4)	40(1)*
N(1)	5143(4)	2210(3)	6091(4)	37(1)*
N(2)	6597(4)	1424(3)	5924(3)	44(1)*
N(3)	6543(4)	1366(3)	4613(3)	43(1)*
N(4)	5065(4)	2116(3)	3892(3)	39(1)*
H(1)	4848(39)	2638(35)	1922(42)	25(8)

* Äquivalente isotrope Temperaturfaktoren, definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkgefäßen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert.

Die Ausgangskomplexe **1a**, **b** wurden durch Umsetzung der polymeren Schiffbasen mit Co-Acetat und NaN_3 erhalten [10].

Darstellung der Komplexe **2a–7a**, **2b–7b** und **10a**, **b**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Komplexe **1a** bzw. **1b** werden in ca. 60 ml Lösungsmittel suspendiert, mit dem entsprechenden Dipolarophil versetzt und unter Erwärmen gerührt (Stöchiometrie, Reaktionsbedingungen und Reaktionszeit siehe Tab. III). Nach dem Abkühlen zentrifugiert man ab, wäscht dreimal mit je 60 ml CH_2Cl_2 und trocknet 10 h i. Hochvak.

2a: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (541,7)

Ber. C 42,13 H 2,98 N 15,52,

Gef. C 42,55 H 3,18 N 14,60.

2b: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{CoN}_7\text{O}_2$ (608,8)

Ber. C 47,35 H 4,14 N 16,11,

Gef. C 48,06 H 4,78 N 15,00.

7a: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_3$ (438,3)

Ber. C 52,06 H 4,37 N 19,17,

Gef. C 51,37 H 4,39 N 18,29.

Für die übrigen polymeren Komplexe wurden meist zu geringe N-Gehalte gefunden, entsprechend etwa 80–90-proz. Umsatz [27].

5-Trichlormethyltetrazol (**8a**) aus **2a** bzw. **2b** durch Abspaltung mit HCl

14,6 g (26,9 mmol) **2a** bzw. 12,10 g (19,88 mmol) **2b** werden viermal mit je 40 ml 0,6 M HCl/ Et_2O jeweils 15 min verrührt und anschließend dreimal mit je 30 ml Et_2O gewaschen. Die vereinigten gelben,

Tab. III. Stöchiometrie, Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Verbindungen **2a–7a**, **2b–7b**, **10a**, **b**.

	Dipolarophil	1a : Dipolarophil (mmol/mmol)	Reaktionszeit (d)	Reaktionstemp. (°C)	Lösungs- mittel
2a	Trichloracetonitril	1:3,13	14	R.T.	CH ₂ Cl ₂
2b	Trichloracetonitril	1:3,13	19	40	CH ₂ Cl ₂
3a	Bernsteinsäuredinitril	1:3,13	60	65	1,2-C ₂ H ₄ Cl
3b	Bernsteinsäuredinitril	1:4,41	44	60	CHCl ₃
4a	Terephthalonitril	1:3,13	126	60	1,2-C ₂ H ₄ Cl
4b	Terephthalonitril	1:3,13	88	60	CHCl ₃
5a	Isophthalonitril	1:3,13	127	60	1,2-C ₂ H ₄ Cl
5b	Isophthalonitril	1:3,13	96	60	CHCl ₃
6a	Phthalsäuredinitril	1:3,13	132	60	1,2-C ₂ H ₄ Cl
6b	Phthalsäuredinitril	1:3,13	105	45	Aceton
7a	Acetonitril		60	Rückfl.	CH ₃ CN
7b	Acetonitril		38	80	CH ₃ CN
10a	Acetylendicarbonsäuredimethylester	1:3,13	14	R.T.	CH ₂ Cl ₂
10b	Acetylendicarbonsäuredimethylester	1:3,13	16	40	CH ₂ Cl ₂

etherischen Lösungen werden zur Trockene eingengt und i. Hochvak. bei 80 °C sublimiert. Das Sublimat wird zweimal aus CHCl₃ umkristallisiert. Das farblose kristalline **8a** wird bei R.T. 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 1,72 g (34%) sublimiert, 1,06 g (21%) umkristallisiert. Schmp. 127 °C (unter N₂-Entwicklung). IR (KBr, cm⁻¹): 3080 m (NH), 2966–2439 m (NH-Brücken), 1549 s, 1451 w, 1423 s, 1374 s, 1237 s, 1119 vs, 1101 s, 1091 s, 1042 ss, 1008 m, 1000 s, 935 m, br, 845 s, 836 s, 805 vs, 792 s, 723 vs, 701 vs, 390 m, 387 w, 383 w. MS (70 eV, 65 °C): *m/e* = 192 (2%, M⁺), 190 (6%, M⁺), 188 (4%, M⁺), 186 (3%, M⁺), 127 (38%), 125 (100%), 123 (100%, M⁺–N₂–Cl oder –C³⁷Cl₃), 69 (58%, CN₄H) (ausgewählte Werte).

C₂HCl₃N₄ (187,4)

Ber. C 12,82 H 0,54 N 29,89,

Gef. C 12,90 H 0,21 N 29,85.

Die Abspaltung von **8a** kann auch mit HCl/CH₃OH vorgenommen werden. Dabei sinken die Ausbeuten auf unter 1%.

Regenerierung der Azido-Komplexe **1** und erneute Abspaltung von Heterocyclen

Der bei der Darstellung von **8a** aus **2a** angefallene polymere Chloro-Komplex wird i. Hochvak. getrocknet.

C₁₇H₁₆ClCoN₂O₃ (390,7)

Ber. C 52,26 H 4,13 N 7,17,

Gef. C 50,71 H 4,47 N 8,74.

10 g des polymeren Chlorocobalt-Komplexes werden 6 h bei 20 °C in 100 ml einer mit NaN₃ gesättigten Lösung aus H₂O/C₂H₅OH (1:1) gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser und

Ethanol wird der Feststoff 10 h i. Hochvak. getrocknet.

Nach einer weiteren Cycloaddition und Abspaltung wird **8a** in 9% Ausbeute isoliert. Ebenso wurde mit dem Trägerkomplex aus der Darstellung von **8a** über **2b** verfahren. Der Zyklus wurde hier zweimal wiederholt und führte zu Ausbeuten von 0,61 g (17%) und 0,45 g (13%) **8a**.

3-(5-Tetrazolyl)-propionamid (**8b**) aus **3a** durch Abspaltung mit HCl

Ein 1-l-Schlenkkolben mit 14,25 g (29,85 mmol) **3a** wird evakuiert und mit HCl-Gas versetzt. Es erfolgt ein langsamer Farbumschlag von braun nach dunkelgrün. Nach 30 min wird weiteres HCl-Gas in den Kolben geleitet, um den entstandenen Unterdruck auszugleichen. Nun läßt man 46 h bei gelegentlichem Umschütteln stehen. Nach dem Absaugen des HCl-Gases wird der Feststoff dreimal mit je 25 ml Aceton gewaschen. Die gesammelten Acetonlösungen werden eingengt und der daraus erhaltene grüne Rückstand wird mit CH₂Cl₂ gewaschen und anschließend mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Der blaßgelbe Feststoff wird nun 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 12 mg (0,3%). IR (KBr, cm⁻¹): 3368 ss, 3320 sh, 3197 ss (NH₂), 3100–2600 (H-Brücken), 1673 ss (C=O), 1629 s (NH₂), 1547 s, 1421 s, 1403 s, 1248 m, 1217 m, 1079 m, 878 m. MS (70 eV, 110 °C): *m/e* = 141 (2%, M⁺), 125 (5%, M⁺–NH₂), 113 (4%, M⁺–N₂), 99 (59%, M⁺–N₃), 98 (20%, M⁺–HN₃), 84 (15%, M⁺–N₄H), 72 (100%, CH₂CH₂CONH₂⁺), 69 (28%, HN₄C⁺).

C₄H₇N₅O (141,1)

Ber. C 34,04 H 5,00 N 49,62,

Gef. C 34,85 H 5,52 N 46,79.

5-(Cyanophenyl)tetrazol (8c, d, e) aus (4a, 5a, 6a) durch Abspaltung mit HCl

13,0 g (24,7 mmol) **4a** (13,0 g (24,7 mmol) **5a**; 13,6 g (25,9 mmol) **6a**) werden in 60 ml Et₂O und 5 ml konz. HCl suspendiert und 16 h gerührt (**6a**: 100 ml Et₂O, 5 ml HCl, 15 h). Der Feststoff wird abgefrittet und dreimal mit 40 ml Et₂O (**6a**: zweimal mit 80 ml Et₂O) gewaschen. Die vereinigten etherischen Lösungen werden zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Et₂O aufgenommen und zweimal mit je 20 ml H₂O ausgeschüttelt (**8e** 60 ml Et₂O, 30 ml H₂O).

8c erhält man durch Einengen der Et₂O-Phase, umkristallisieren aus EtOH und Trocknen i. Hochvak. Ausbeute: 12 mg (0,24%). Die etherischen Lösungen von **8d** und **8e** werden zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit 10 ml (**8e**: 20 ml) 1 N NaOH gelöst, abfiltriert und wieder mit 6 N HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird mehrmals aus EtOH umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: **8d**: 11 mg (0,3%), **8e**: 10 mg (0,2%). IR (KBr, cm⁻¹): **8c**: 3098 s (NH), 3000–2400 s (NH-Brücken), 2238 m (CN), 1575 ss, 1561 s, 1499 ss, 1435 ss, 1218 s, 1152 s, 1059 s, 992 ss, 850 ss, 751 s, 701 s, 555 s. **8d**: 3095 m (NH), 3000–2480 s (NH), 2235 m (CN), 1612 m, 1561 s, 1481 s, 1445 m, 1425 m, 1249 m, 1202 m, 1090 s, 1061 s, 1030 s, 918 s, 800 s, 744 ss. **8e**: 3080–2420 m (NH-Brücken), 2232 m (CN), 1609 m, 1581 m, 1492 m, 1453 m, 1408 m, 1240 m, 1167 s, 1065 s, 1048 m, 1012 m, 758 ss.

8c: C₈H₅N₅·H₂O (198,2)

Ber. C 50,79 H 3,73 N 37,02,
Gef. C 52,22 H 3,74 N 37,05.

8d: C₈H₅N₅ (171,2)

Ber. C 56,14 H 2,94 N 40,92,
Gef. C 59,86 H 3,60 N 39,65.

8e: C₈H₅N₅ (171,2)

Ber. C 56,14 H 2,94 N 40,92,
Gef. C 56,32 H 3,25 N 40,62.

5-Methyltetrazol 8f aus 7a durch Abspaltung mit HCl

11,0 g (25,07 mmol) **7a** werden zweimal in je 35 ml CH₃OH/HCl 30 min suspendiert. Anschließend wird der Feststoff zweimal mit je 30 ml Aceton gewaschen und die vereinigten Lösungen zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende grüne Rückstand wird zweimal mit je 25 ml Methylenchlorid bei R.T. gewaschen. Aus dem Rückstand läßt sich **8f** mit heißem Chloroform (fünffmal mit je 20 ml) eluieren. Nach dem Einengen der gelben Chloroformlösungen auf 25 ml und Abkühlen im Eisbad kann man das

auskristallisierte, auf der Oberfläche schwimmende **8f** abfiltrieren. Umkristallisieren aus Chloroform und Trocknen i. Hochvak. liefert das farblose kristalline **8f**. Ausbeute 0,35 g (17%). IR (KBr, cm⁻¹): 3141–2350 s (NH-Brücken), 1580 s, 1561 s, 1266 m, 1254 s, 1110 ss, 1050 ss, 680 s.

C₂H₄N₄ (84,1)

Ber. C 28,57 H 4,79 N 66,63,
Gef. C 28,80 H 4,82 N 66,65.

N-Acetyl-5-trichlormethyl-tetrazol (9) durch Reaktion von 2a mit Acetylchlorid

14,50 g (26,77 mmol) **2a** werden in 10 ml Acetylchlorid und 20 ml Et₂O 30 min suspendiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, die Lösungen werden vereinigt und eingeeengt. Durch Zugabe von 30 ml Pentan erhält man einen festen Rückstand, der aus Trichloracetamid besteht. Die abgetrennte Pentan-Lösung wird eingeeengt und das gelbe Öl i. Hochvak. getrocknet. IR (KBr, cm⁻¹): 1800 (C=O). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4,47, 4,37 (N(1)-Isomeres), 3,03 (N(2)-Isomeres); Intensitätsverhältnisse 5:1:6; die beiden Signale für das N(1)-Isomere haben ihre Ursache in der eingeschränkten Rotation der Acetylgruppe. Zum Vergleich wurde **9** direkt durch Umsetzung von **8a** mit Acetylchlorid dargestellt; 0,37 g (2mmol) **8a** in Acetylchlorid 4 h rückflußkochen. Schmp. 58–62 °C.

C₄H₃Cl₃N₄O (229,4)

Ber. C 20,94 H 1,32 N 24,42,
Gef. C 22,57 H 1,55 N 23,20.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,00 (N(2)-Isomeres).

Hydrolyse von **9** (15 h Rühren in CH₂Cl₂/H₂O bei 20 °C) ergibt wieder **8a**.

4,5-Di(methoxycarbonyl)-triazol (11) aus 10a bzw. 10b durch Abspaltung mit HCl

13,0 g (24,1 mmol) **10a** (16,76 g (27,63 mmol) **10b**) werden viermal mit je 40 ml Et₂O/HCl (0,6 N an HCl) jeweils 15 min verrührt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von braun nach dunkelgrün. Anschließend wird dreimal mit je 30 ml Et₂O gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden zur Trockene eingeeengt und der gelb-grüne Rückstand wird i. Hochvak. bei 100 °C sublimiert. Das hellgelbe Sublimat wird zweimal aus heißem CCl₄ umkristallisiert und der farblose kristalline Feststoff **11** sechs Stunden bei R.T. i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute (sublimiert): 1,56 g (35%). Ausb. (umkristallisiert): 1,10 g (24,6%), Schmp. 126–131 °C (Zers.). IR (KBr,

cm^{-1}): 3240 ss, 2960 m, 1743 ss, br, 1521 m, 1388 s, 1301 s, 1190 m, 1081 ss, 990 m, 836 m, 772 s.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (185,1)

Ber. C 38,93 H 3,81 N 22,70,

Gef. C 38,78 H 3,96 N 22,71.

(*Tetraphenylporphinato*)-cobalt(III)-tetrafluoroborat (**12**) und

Azido(*tetraphenylporphinato*)-cobalt(III) (**13**)

490 mg (0,72 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{TPP})$ [19] werden in 30 ml CH_2Cl_2 mit 0,099 ml HBF_4 -Etherat versetzt. Nach 3 h Rühren bei 20 °C wird durch langsame Zugabe von 50 ml *n*-Pentan das grauviolette Produkt ausgefällt. Es wird abzentrifugiert, dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 110 mg (20%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1050 s (BF_4). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 8,89, 8,41, 7,78 (TPP).

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{BCoF}_4\text{N}_4$ (758,5)

Ber. N 7,39,

Gef. N 7,31.

60 mg (0,08 mmol) **12** werden mit 52 mg NaN_3 (0,8 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 18 h bei R.T. gerührt. Der entstandene NaBF_4 -Niederschlag wird abzentrifugiert und das Produkt als braunvioletter Niederschlag durch Zugabe von 15 ml Pentan zum Filtrat ausgefällt. Es wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und 5 h i. Hochvak. getrocknet. IR (Nujol, cm^{-1}): 2000 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1265 w ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3$). Ausbeute: 45 mg (81%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CoN}_7$ (713,69)

Ber. C 74,05 H 3,95 N 13,74,

Gef. C 71,88 H 3,52 N 12,78.

Triazolato(*tetraphenylporphinato*)-cobalt(III) und
Abspaltung von 4,5-Di(methoxycarbonyl)-triazol (**11**)

166 mg (0,23 mmol) **13** werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2 ml $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ versetzt. Nach 2 d Rühren bei R.T. wird der Triazolatkomples durch Fällen mit 60 ml *n*-Pentan erhalten. Es wird mit viel *n*-Pentan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 124 mg (65%). 70 mg (0,08 mmol) dieser Verbindung werden in 20 ml EtOH und 1 ml verd. HCl suspendiert. Der rotviolette Niederschlag ($\text{CoCl}(\text{TPP})$) wird abzentrifugiert, zweimal mit EtOH gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die EtOH-Lösungen werden eingengt und das verbliebene Öl sublimiert. Das abgeschiedene Triazol (**11**) und der Co-Komplex werden IR-spektroskopisch identifiziert.

(*Tetraphenylporphinato*)-tricyanmethanido-cobalt(III) (**15**)

Eine Lösung von 100 mg (0,13 mmol) **12** und 17 mg $\text{KC}(\text{CN})_3$ (0,13 mmol) wird 20 h bei R.T. gerührt. Der entstandene KBF_4 -Niederschlag wird abzentrifugiert und das Filtrat mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 73 mg (73%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2165 s, 2140 s (CN).

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{CoN}_7$ (761,73)

Ber. C 75,69 H 3,71 N 12,87,

Gef. C 76,53 H 4,40 N 12,81.

Reaktion von Azido-(*tetraphenylporphinato*)-cobalt(III) mit Cyclohexylisonitril (**14**)

Eine Lösung von 118 mg (0,17 mmol) **13** und 1 ml Cyclohexylisonitril in 10 ml CH_2Cl_2 wird 3 d bei R.T. gerührt. Dann wird das grüne Produkt mit 20 ml *n*-Pentan ausgefällt, abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 83 mg (61%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2930 s, 2854 s, 1461 m, 1449 m (CH). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 7,84 (TPP), 1,36 (CH).

$\text{C}_{51}\text{H}_{41}\text{CoN}_8\text{O}$ (840,88)

Ber. C 72,85 H 4,91 N 13,33,

Gef. C 70,31 H 4,92 N 14,11.

Umsetzung von $(\text{TPP})\text{CoN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit

a) Trichloracetonitril, b) Acetonitril und
c) Acetylendicarbonsäuredimethylester und
Abspaltung der Tetrazole bzw. Triazole

a) 0,55 g (0,75 mmol) $(\text{TPP})\text{CoN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,7 ml (6,8 mmol) Cl_3CCN in 10 ml CH_2Cl_2 7 d bei R.T. gerührt. Dann wird zur Trockene eingengt und i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{CoN}_8\text{O}$ (876,1)

Ber. N 12,79,

Gef. N 12,16.

b) 0,50 g (0,68 mmol) $(\text{TPP})\text{CoN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden 7 d in 20 ml Acetonitril rückflußgekocht. Es wird zur Trockene eingengt und i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{CoN}_8\text{O}$ (772,7)

Ber. C 71,50 H 4,30 N 14,50,

Gef. C 74,55 H 4,33 N 12,37.

c) 166 mg (0,23 mmol) $(\text{TPP})\text{CoN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 2 ml $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 2 d bei R.T. gerührt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan

ausgefällt, gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.
Ausbeute: 124 mg (65%).

$C_{50}H_{38}CoN_7O_5$ (873,8)
Ber. C 68,73 H 4,38,
Gef. C 69,11 H 4,77.

Abspaltung der Heterocyclen **8a**, **8f** und **11**

Allg. Arbeitsvorschrift: ca. 0,1 mmol der Komplexe werden in 20 ml EtOH mit 1 ml verd. HCl 1 h bei R.T. gerührt. Man zentrifugiert ab und wäscht zweimal mit EtOH und sublimiert. Die Produkte werden IR-spektroskopisch identifiziert.

Reaktionen mit polymeren Diazido-bis(phosphan)-palladium(II)-Komplexen

Darstellung von polymerem Diazido-bis(phosphan)-palladium(II) (**16**)

a) Polymeres Benzyldiphenylphosphan [28, 29]

18,8 g (71,7 mmol) Triphenylphosphan und 7,31 g (187 mmol) Kalium werden in 150 ml Dioxan 5 h zum Sieden erhitzt. Man läßt auf 60 °C abkühlen und filtriert bei 270 mbar durch eine mit siedendem Dioxan beheizte Fritte, die 5 mm hoch mit geglühtem Kieselgur bedeckt ist. Dem Filtrat werden 20 ml Toluol zugegeben, worauf beim Abkühlen 23,3 g (58,2 mmol) $KPPH_2 \cdot 2$ Dioxan auskristallisieren, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden.

10 g (25 mmol) $KPPH_2 \cdot 2$ Dioxan werden in 100 ml THF gelöst und 17 g (24 mval) sorgfältig von Luft befreitem Merrifield-Harz (bezogen von Fa. Merck, Darmstadt, chlormethyliertes mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol; 5,8% Cl) zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei R.T. wird das Polymere abfiltriert, mit viel Wasser, Ethanol und Ether gründlich gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$[(C_{42,4}H_{42,3}Cl_{0,13})-C_9H_9-PPh_2]_n$ (1 mol Phosphan entspricht etwa 859 g)

Ber. C 88,66 H 7,19 P 3,61,
Gef. C 89,07 H 7,38 P 3,49.

b) Umsetzung von polymerem Phosphan mit Natriumtetrachloropalladat

400 mg (1,36 mmol) Na_2PdCl_4 werden in 15 ml H_2O gelöst, 5 ml Ethanol und 400 mg (0,47 mval) polymeres Phosphan zugegeben und 12 h gerührt. Danach wird das gelbe Polymere abfiltriert, mit H_2O , EtOH und Et_2O gründlich gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[PdCl_2]_{0,28n/2}$

Beladung: Atomverhältnis P: Pd = 7,2:1.

(Ermittelt aus dem C:N-Verhältnis nach Austausch der Chloro- gegen Azidoliganden.)

c) Umsetzung von polymerem Phosphan mit Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium

Die eintägige Reaktion einer Lösung von 500 mg (0,71 mmol) $(Ph_3P)_2PdCl_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 mit 200 mg (0,23 mval) polymerem Phosphan führt nach Filtrieren, Waschen mit CH_2Cl_2 und Et_2O und Trocknen i. Hochvak. zum gelben polymeren Dichlorophosphanpalladium.

$[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[PdCl_2]_{0,42n/2}$

Beladung: Atomverhältnis P: Pd = 4,8:1.

5 g $[Mer-PPh_2]_2[PdCl_2]_x$, dargestellt nach b) werden mit 10 g NaN_3 in feuchtem THF gerührt, nach 2 d abfiltriert, mit THF, H_2O , EtOH und Et_2O gewaschen und das Produkt **16a** i. Hochvak. getrocknet. IR (KBr): 2023 s ($\nu_{as}N_3$), 1267 w (ν_sN_3).

$[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_3)_2]_{0,28n/2}$

Ber. C 85,99 H 6,98 N 1,33 Pd 1,68,
Gef. C 86,43 H 7,61 N 1,33 Pd 1,48.

Die analoge Umsetzung mit dem nach c) dargestellten polymeren Phosphankomplex ergibt **16b**:

$[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_3)_2]_{0,42n/2}$

Ber. C 84,72 H 6,87 N 1,96,
Gef. C 85,39 H 7,40 N 1,96.

Polymere Diphosphan-bis(5-R-tetrazolato)-palladium(II)-Komplexe (**17a–e**)

400 mg $[Mer-PPh_2]_2[Pd(N_3)_2]_{0,28}$ (für **17a**) bzw. $[Mer-PPh_2]_2[Pd(N_3)_2]_{0,42}$ (für **17b–e**) werden in 20 ml EtOH mit 100 mg (2,44 mmol) CH_3CN (**17a**), 250 mg (2,42 mmol) C_6H_5CN (**17b**), 250 mg (2,5 mmol) $CH_3O_2CCH_2CN$ (**17c**), 165 mg (2,5 mmol) $NC-CH_2-CN$ (**17d**) bzw. 320 mg (2,5 mmol) $o-C_6H_4(CN)_2$ (**17e**) 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Produkte werden abfiltriert, mit EtOH gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

17a $[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_4CCH_3)_2]_{0,28n/2}$

Ber. C 85,64 H 6,98 N 1,75,
Gef. C 83,89 H 7,22 N 1,90.

17b $[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_4CC_6H_5)_2]_{0,42n/2}$

Ber. C 84,57 H 6,78 N 2,49,
Gef. C 84,59 H 6,94 N 2,22.

17c $[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_4CCH_2COOCH_3)_2]_{0,26n/2}$

Ber. C 85,11 H 6,94 N 1,60,
Gef. C 83,12 H 7,19 N 1,61.

17d $[C_{63,4}H_{61,3}Cl_{0,13}P]_n[Pd(N_4CCH_2CN)_2]_{0,42n/2}$

Ber. C 83,81 H 6,76 N 3,17,
Gef. C 84,77 H 6,90 N 3,27.

17e $[\text{C}_{63,4}\text{H}_{61,3}\text{Cl}_{0,13}\text{P}]_n[\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN})_2]_{0,42\ n/2}$
 Ber. C 84,17 H 6,66 N 3,08,
 Gef. C 83,88 H 6,87 N 2,88.

Polymeres Diphosphan-bis(triazolato)-palladium(II) (18)

400 mg $[\text{Mer-PPh}_2]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_{0,42}$ werden in 10 ml CH_3OH mit 350 mg (2,5 mmol) $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 2 d gerührt. Das hellgelbe Polymere wird abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$[\text{C}_{63,4}\text{H}_{61,3}\text{Cl}_{0,13}\text{P}]_n[\text{Pd}(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_2]_{0,42\ n/2}$
 Ber. C 84,98 H 6,90 N 1,89,
 Gef. C 82,57 H 6,92 N 1,86.

5-Phenyltetrazol

Die Suspension von 1 g **17b** in 10 ml EtOH wird bei R.T. mit 5 ml HCl-gesättigtem EtOH versetzt. Augenblicklich tritt die hellgelbe Farbe des Chlorokomplexes auf, der abfiltriert wird. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt, wobei das Tetrazol als farblose Verbindung anfällt. Der Chlorokomplex wird mit Natriumazid zum Azidokomplex umgesetzt, an welchen erneut Benzonitril addiert wird. Das 5-Phenyltetrazol wird wiederum mit ethanolischer HCl abgespalten usw. Der Zyklus wird noch zweimal wiederholt. Die 5-Phenyltetrazol-Chargen (je 20 mg) werden vereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 60 mg; Schmp. 209 °C (Lit.: 212–213 °C).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$ (146,15)
 Ber. C 57,53 H 4,14 N 38,33,
 Gef. C 56,74 H 4,25 N 37,60.

Die Abspaltung mit Acetylchlorid führt zum extrem hydrolyseempfindlichen 2 Acetyl-5-phenyltetrazol. Ausbeute: 20 mg; Schmp. 93 °C (Lit.: 95–97 °C).

5-(2-Cyanophenyl)tetrazol (8e) aus 17e

Die Abspaltung erfolgt analog zur Abspaltung des 5-Phenyltetrazols (ohne Durchführung weiterer Zyklen). Ausbeute: 10 mg.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ (171,16)
 Ber. C 56,14 H 2,94 N 40,98,
 Gef. C 56,38 H 3,24 N 39,44.

Röntgenstrukturanalyse von 8a: Einkristall $0,45 \times 0,3 \times 0,2$ mm; $\lambda = 71,069$ pm; $a = 757,8(3)$, $b = 904,9(3)$, $c = 975,8(4)$ pm, $\beta = 102,00(4)^\circ$, $V = 0,6546(5)$ nm³, $d_r = 1,901$, $d_{\text{exp}} = 1,89(2)$ g/cm³ (Flotation in $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$); Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, Datensammlung: $4 < 2\theta < 43$; $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; ω -Scan, Breite 1° , Reflex: Untergrund 1:1; Meßgeschwindigkeit $4-29,3^\circ/\text{min}$; 2 Kontrollmessungen alle 48 Intensitätsmessungen; 2083 Reflexe gemessen, 694 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 86 Parameter, $R = 0,0385$, $R_w = 0,0437$, $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0,0002 \cdot F_o^2)$.

Der Kristall zersetzte sich während der Datensammlung, diese Zersetzung wurde anhand der Standardreflexe korrigiert. Alle Atome bis auf das H-Atom wurden anisotrop verfeinert. Für das Wasserstoffatom wurden die Ortskoordinaten und ein isotroper thermischer Parameter verfeinert. Tab. II enthält die Atomkoordinaten*.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit großzügig unterstützt, wofür wir herzlich danken. Ebenso danken wir Herrn Dr. E. Leidl und Frau Ch. Fengler für wertvolle Mitarbeit.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52016, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] LXIV. Mitteilung: M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. **118**, 2186 (1985).
 [2] W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 146 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 169 (1967); W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. **102**, 3637 (1969); W. Beck, K. Burger und W. P. Fehlhammer, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971); J. Ch. Weis und W. Beck, Chem. Ber. **105**, 3203 (1972); W. P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, Chem. Ber. **112**, 468 (1979); P. H. Kreuzer, J. Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 2691 (1983); J. Erbe und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 3867 (1983); W. P. Fehlhammer und W. Beck, Z. Naturforsch. **38b**, 546 (1983).

[3] R. F. Ziolo, J. A. Thich und Z. Dori, Inorg. Chem. **11**, 626 (1972); Z. Dori und R. F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973); F. Sato, M. Etoh und M. Sato, J. Organomet. Chem. **37**, C 51 (1972); **70**, 101 (1974); A. Rosan und M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. **80**, 103 (1974); L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, Inorg. Chim. Acta **13**, 233 (1975); W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1979**, 371; G. La Monica, G. Arduozio, S. Cenini und F. Porta, J. Organomet. Chem. **273**, 263 (1984).
 [4] a) P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason, Z. Naturforsch. **27b**, 745 (1972);
 b) T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach,

- H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, *Inorg. Chem.* **21**, 1226 (1982).
- [5] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565, 633 (1963); R. Huisgen, in A. Padwa (ed.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1984, Vol. I.
- [6] N. E. Takach, E. M. Holt, N. W. Alcock, R. A. Henry und J. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2968 (1980).
- [7] N. E. Takach und J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **20**, 1258 (1981).
- [8] W. Beck, R. Höfer, J. Erbe, H. Menzel, U. Nagel und G. Plätzen, *Z. Naturforsch.* **29b**, 567 (1974).
- [9] C. S. Marvel und N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6000 (1957); **80**, 832 (1958); M. N. Patel und S. H. Patil, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **13**, 133 (1983).
- [10] W. Sawodny, M. Riederer und E. Urban, *Inorg. Chim. Acta* **29**, 63 (1978).
- [11] W. Beck, T. Kemmerich und H. Böhme, *Z. Naturforsch.* **34b**, 200 (1979); V. R. Vijayaraghavan, N. Thillaichidambaram, A. Raghavan und M. Santappa, *J. Indian Chem. Soc.* **55**, 532 (1978).
- [12] M. N. Ponnuswamy und J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **C 39**, 726 (1983); J. H. Nelson, N. E. Takach, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio und E. Zangrando, *Acta Crystallogr.* **C 40**, 742 (1984).
- [13] W. R. Ellis und W. L. Purcell, *Inorg. Chem.* **21**, 834 (1982); W. L. Purcell, *Inorg. Chem.* **22**, 1205 (1983); R. J. Balahura, W. L. Purcell, M. E. Victoriano, M. L. Lieberman, V. M. Loyola, W. Fleming und J. W. Fronabarger, *Inorg. Chem.* **22**, 3602 (1983); J. H. Hall, R. Lopez de la Vega und W. L. Purcell, *Inorg. Chim. Acta* **102**, 157 (1985).
- [14] Kurzmitteilung: W. Beck und J. Geisenberger, *Chem. & Eng. News*, March 5, 1984, p. 39.
- [15] R. K. Howe und M. L. Rueppel, *Chem. & Eng. News*, Jan. 17, 1983, p. 4. Ebenso explodiert eine Mischung von CCl_3CN und Me_3SiN_3 beim Erhitzen, während offenbar 1-Trimethylsilyl-5-trichloromethyltetrazol nicht explosiv ist (L. A. Lazukina und V. P. Kukhar, *J. Org. Chem. (USSR)* **15**, 2009 (1979)). Von L. A. Burke (*Chem. & Eng. News*, April 25, 1983, p. 2) wird dagegen als Ursache für die beobachteten Explosionen die primäre Bildung des aufgrund theoretischer Berechnungen instabilen Azidoazomethins, $\text{HN}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{N}_3$ (L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy und M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1685 (1976); L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen und M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3668 (1978)) angenommen. Wir danken Herrn Professor L. A. Burke für persönliche Mitteilungen.
- [16] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* **93**, 2106 (1960).
- [17] Vgl. Lit. [2].
- [18] H. Sugimoto, N. Ueda und M. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 3425 (1981).
- [19] M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly und J. Devynck, *J. Organomet. Chem.* **120**, 439 (1976).
- [20] Vgl. z.B. W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1214 (1978). In Porphinatoeisen(III)-Komplexen konnte jedoch eine Bindung der schwach koordinierenden Anionen ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- und CF_3SO_3^- an das Eisenatom eindeutig nachgewiesen werden. T. Mashiko, M. E. Kastner, K. Spartalian, W. R. Scheidt und C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6354 (1978); C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian und G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2948 (1979); K. Shelly, T. Bartczak, W. R. Scheidt und C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **24**, 4325 (1985); K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee und W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3117 (1986) und dort zit. Lit.
- [21] D. A. Summerville, I. A. Cohen, K. Hatano und W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **17**, 2906 (1978).
- [22] Zusammenfassende Darstellung: D. C. Bailey und S. H. Langer, *Chem. Rev.* **81**, 109 (1981).
- [23] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1973**, 2036.
- [24] K. Britts und I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* **22**, 308 (1967).
- [25] D. S. S. Gowda, R. Rudman und K. Ravindra Acharya, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 2487 (1982).
- [26] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* **16**, 596 (1963); M. A. Pierce-Butler, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 2681 (1982).
- [27] J. Geisenberger, Dissertation Universität München 1985.
- [28] K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.* **92**, 1118 (1954).
- [29] W. O. Haag und D. D. Whitehurst, *Belg. Patent* Nr. 721, 686 (1969).